

JP05345663 A

SEMICONDUCTOR CERAMIC AND ITS PRODUCTION

JAPAN METALS & CHEM CO LTD

Inventor(s): TAKAHASHI HISASHI

Application No. 04153887 JP04153887 JP, Filed 19920612, A1 Published 19931227

Abstract: PURPOSE: To provide a semiconductor ceramic capacitor having a temperature coefficient of capacitance of within $\pm 10\%$ in the temperature range of -50 to $+150^\circ\text{C}$ and to provide a technique for producing the capacitor.

CONSTITUTION: The semiconductor ceramic containing TiO_2 as a main component and having an insulating layer of Bi-containing oxide on the surface of sintered material and in the crystal grain boundary is produced by mixing 0.05-0.40mol% of Nb_2O_5 and/or Ta_2O_5 to 100mol of TiO_2 , granulating the mixture, forming and baking the granules according to conventional method, coating the surface of the resultant sintered ceramic material with Bi_2O_3 , a metal oxide containing Bi_2O_3 or its carbonate and baking the coated product.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-345663

(43)公開日 平成5年(1993)12月27日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/46	C			
41/87	A			
H 0 1 B 3/12	3 0 4	9059-5G		
H 0 1 G 4/12	3 2 5			

審査請求 未請求 請求項の数2(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-153887

(22)出願日 平成4年(1992)6月12日

(71)出願人 000231372

日本重化学工業株式会社
東京都中央区日本橋小網町8番4号

(72)発明者 高橋 恒

茨城県つくば市東光台5-9-6 日本重
化学工業株式会社筑波研究所内

(74)代理人 弁理士 小川 順三 (外1名)

(54)【発明の名称】 半導体セラミックスおよびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 容量温度変化率TCが-50～150℃の温度範囲で±10%以下を示す半導体セラミックスコンデンサ、ならびにそれを製造する技術を提供すること。

【構成】 TiO_2 100モルに対し、0.05～0.40モル%の Nb_2O_5 および Ta_2O_5 のいずれか少なくとも1種以上を添加して混合造粒し、その後、常法に従って成形、焼成して得たセラミック焼結体の表面に、 Bi_2O_3 もしくは Bi_2O_3 を含む金属酸化物あるいはその炭酸塩を塗布し、焼成することにより得られる、 TiO_2 を主成分とし、焼結体の表面ならびに結晶粒界にBiを含む酸化物の絶縁層を設けてなる半導体セラミックス、ならびにこれを製造する方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 二酸化チタン (TiO_2) を主成分とし、他に五酸化ニオブ (Nb_2O_5) および五酸化タンタル (Ta_2O_5) のうちのいずれか1種または2種を二酸化チタン

(TiO_2) 100モルに対し0.05～0.40モル%添加してなるセラミック焼結体であって、この焼結体の表面ならびに結晶粒界にビスマス (Bi) を含む酸化物の絶縁層を設けてなる半導体セラミックス。

【請求項2】 二酸化チタン (TiO_2) 100モルに対し、0.05～0.40モル%の五酸化ニオブ (Nb_2O_5) および五酸化タンタル (Ta_2O_5) のいずれか少なくとも1種以上を添加して混合し、その後、常法に従って成形、焼成して得たセラミック焼結体の表面に、酸化ビスマス (Bi_2O_3) もしくは酸化ビスマス (Bi_2O_3) を含む金属酸化物あるいはその炭酸塩を塗布し、焼成することを特徴とする半導体セラミックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体セラミックスおよびその製造方法に関し、とくに、容量温度変化率 (TC) と誘電損失 ($\tan \delta$) などの電気特性に優れた粒界絶縁半導体セラミックコンデンサとそれを製造する方法についての提案である。

【0002】

【従来の技術】一般に、半導体セラミックコンデンサとしては、構造や製造方法による区別から、えん層容量型、再酸化型、粒界絶縁型などが知られている。これらのうち、粒界絶縁型の半導体セラミックコンデンサは、まず BaTiO_3 や SrTiO_3 などの原料に、半導体化するために必要な希土類元素等の微量添加剤を加え、混合粉碎し、ついでバインダーを加えて所定の形状に成型し、その後還元雰囲気中で加熱焼成し、さらに誘電体層を設けるために、 Bi_2O_3 などの金属酸化物 (絶縁ペースト) を表面にスクリーン印刷して、熱拡散させることにより得ることができる。

【0003】上掲の方法により得た粒界絶縁型の半導体セラミックコンデンサは、他の半導体セラミックコンデンサに比べると、①絶縁抵抗が高い、②耐湿性が良い、③高周波特性が良い、などの長を有している。

【0004】ところで、同じ粒界絶縁型の半導体セラミックコンデンサの中でも、 BaTiO_3 を出発原料としたものは、破壊電圧 (B.D.V.) が高く、誘電率 (以下、「 ϵ 」という) が大きいという利点があるが、誘電損失 (以下、「 $\tan \delta$ 」という) が大きく容量温度変化率 (以下、「TC」) という欠点を有している。また、 SrTiO_3 を出発原料とするものは、容量温度変化率 (TC) や、誘電損失 ($\tan \delta$) は優れているが、誘電率 (ϵ) を大きくすると破壊電圧 (B.D.V.) が小さくなるという欠点を有していた。

【0005】ところで、半導体セラミックコンデンサ

は、一般に、小型、大容量がとりわけ重要であるが、 $\tan \delta$ や高周波特性等の観点から従来、 SrTiO_3 を主とし、これに各種添加剤を添加して上記各特性を改善する方向で研究されているのが実情である。

【0006】このような背景のもとに開発された従来技術として、特開平1-274411号公報には、 SrTiO_3 を主成分とする原料に、 Nb_2O_5 、 Y_2O_3 、 SiO_2 、 MnO_2 、 CuO を添加した半導体磁器物質を開示している。しかし、この従来半導体磁器物質は、TC、 $\tan \delta$ は良好であるが、 ϵ が小さいという問題を残していた。

【0007】また、特開昭63-7611号公報には、 SrTiO_3 を主成分とし、これに Nb_2O_5 、 MnO_2 、 CuO および/または Bi_2O_3 を添加してなる従来半導体磁器組成物も提案されているが、この組成物の場合、 ϵ は大きくなるが、室温以上でのTCが悪くなるという問題を残していた。

【0008】すなわち、従来の技術水準では、一つの特性を改善しようとするとその他の特性が悪くなるという傾向があり、上述した全ての特性を満足するものを得ることはできなかった。

【0009】これに対し、本発明者らは、先に、 ϵ や $\tan \delta$ 、TC、絶縁抵抗 (以下、「IR」という) などの電気特性の全てが良好な半導体セラミックコンデンサ組成物およびその製造方法並びにその原料について提案した。

【0010】すなわち、この提案の半導体セラミックコンデンサは、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ti}_y\text{O}_3$ の組成式をもつ ($x = 0.001 \sim 0.10$, $y = 0.97 \sim 1.02$)、主としてチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) およびチタン酸カルシウム (CaTiO_3) を含有すると共に、さらに五酸化ニオブ (Nb_2O_5)、二酸化けい素 (SiO_2) および三酸化アンチモン (Sb_2O_3) を含有させたものからなるものである。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この先行提案技術に係る半導体セラミックコンデンサは、 $-25^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$ の温度範囲では優れたTCを示すものの、 $-50^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の温度範囲でのTCが大きいという問題点があった。従って、この種の SrTiO_3 や BaTiO_3 を主成分とした半導体セラミックコンデンサは、温度特性が悪く、このTCが $-50^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の温度範囲で $\pm 10\%$ 以下にならないために、使用環境に左右されやすく、とくに温度変化の激しい環境で使用される場合に問題となる。

【0012】本発明の目的は、従来半導体セラミックスの上記問題点を解決することにより、とくに、 $-50^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の温度範囲でのTCが $\pm 10\%$ 以下を示す半導体セラミックコンデンサ、ならびにそれを製造する技術を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的の実現に向け鋭意研究を進めるうちに、本発明者らは、半導体セラミックコンデンサのTCは、その原料の誘電特性に依存するこ

とを突き止め本発明に想到した。

【0014】すなわち、本発明は、二酸化チタン (TiO_2) を主成分とし、他に TiO_2 100モルに対し0.05～0.40モル%の五酸化ニオブ (Nb_2O_5) および五酸化タンタル (Ta_2O_5) のうちのいずれか1種または2種を添加してなるセラミック焼結体であって、この焼結体の表面ならびに結晶粒界にビスマス (Bi) を含む酸化物の絶縁層を設けてなる半導体セラミックスである。

【0015】そして、上記の半導体セラミックスは、 TiO_2 100モルに対し、0.05～0.40モル%の Nb_2O_5 および Ta_2O_5 のいずれか少なくとも1種以上を添加して混合造粒し、その後、常法に従って成形、焼成して得たセラミック焼結体の表面に、 Bi_2O_3 もしくは Bi_2O_3 を含む金属酸化物あるいはその炭酸塩を塗布し焼成して、この焼結体の表面ならびに結晶粒界にBiを含む酸化物の絶縁層を設けて製造される。

【0016】

【作用】さて、本発明の特徴は、半導体セラミックスの主成分として二酸化チタン (TiO_2) を用いることにある。この TiO_2 に着目した理由は、半導体セラミックコンデンサのTCは、その原料の誘電特性に依存し、TCの小さい物質を原料として用いると、従来技術が抱えている問題点を解消するのに有効であるとの知見を得たからである。そして、このようなTCの小さい物質として、 $-50^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の温度範囲でのTCが $\pm 3\%$ と小さい TiO_2 が特に有効であることを見出したのである。

【0017】本発明において、 Nb_2O_5 および Ta_2O_5 は、いずれもセラミック材料を半導体化させる作用があるが、これら半導体化剤の添加量は、 TiO_2 100モルに対し0.05～0.40モル%の範囲とした。この理由は、これら半導体化剤の添加量が0.05モル%未満の場合は、還元雰囲気中でセラミック原料を焼成しても十分に半導体化しない。一方、0.4モル%を超える添加量では、 $\tan \delta$ が悪化するからである。

【0018】本発明においては、半導体セラミック焼結体に絶縁層を形成する際に、 Bi_2O_3 もしくは Bi_2O_3 を含む金属酸化物あるいはその炭酸塩を前記焼結体表面に塗布する必要がある。この理由は、塗布しないと得られる半導体コンデンサの絶縁抵抗が著しく低いものとなるからである。

【0019】次に、本発明にかかる半導体セラミックコンデンサの製造方法について説明する。まず、 TiO_2 100モルに対し、0.05～0.40モル%の Nb_2O_5 および Ta_2O_5 のうちのいずれか1種または2種を添加混合し、この原料混合物を、大気または酸素含有雰囲気中で1050～1200℃の温度で仮焼し、その後粉碎してから、バインダーを加えて造粒粉を得る。ここで、前記造粒粉のバインダーとしては、主にPVA (ポリビニルアルコール) が好適に用いられる。なお、混合割合が上記の範囲に限られる理由は、上述したとおりである。

【0020】次に、この造粒粉を、常法に従って所定形状に加圧成形し、次いで、この成形体の脱バインダーを行い、その後、還元雰囲気中にて1100～1350℃で数時間焼成して半導体セラミック焼結体を得る。

【0021】そして、このようにして得られたセラミック焼結体の表面ならびに結晶粒界に誘電体層を設けるために、 Bi_2O_3 もしくは Bi_2O_3 を含む金属酸化物あるいはその炭酸塩 (絶縁ペースト) を塗布し、酸化雰囲気中にて950～1100℃の温度で焼成し、拡散処理を施して半導体セラミックコンデンサを得る。

【0022】このように本発明によれば、TCが小さい温度特性に優れた TiO_2 を主成分とし、半導体化剤として Nb_2O_5 および Ta_2O_5 、拡散剤として Bi_2O_3 もしくは Bi_2O_3 を含む金属酸化物あるいはその炭酸塩を用いることにより、 ϵ や $\tan \delta$ を悪化させることなく、 $-50^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の温度範囲でのTCが $\pm 10\%$ 以下を示す温度特性に優れた半導体セラミックスを得ることができる。

【0023】

【実施例】 TiO_2 100モルに対し、半導体化剤として Nb_2O_5 を0.1モル%添加し、さらにバインダーとしてPVAを1.5 wt%添加して混合、造粒した後、この造粒粉を直径10mm、厚さ0.6mmの円板形状に加圧成形した。次いで、この成形体を、大気中にて1000℃で1時間の脱バインダーを行い、さらに、Ar気流中にて1100～1300℃の温度で1～2時間の焼成を行って、半導体セラミック焼結体を得た。

【0024】次に、この半導体セラミック焼結体表面にペースト状にした Bi_2O_3 などを塗布し、大気中にて900～1200℃の温度で1～2時間の拡散処理を行い、さらに、この焼結体の両面に銀ペーストを焼き付けて電極を形成し、半導体セラミックコンデンサを得た。

【0025】このようにして得られた半導体セラミックコンデンサについて、誘電特性 (ϵ , $\tan \delta$, $I R$, TC) を測定した。また、比較例として、主成分が BaTiO_3 または SrTiO_3 である半導体セラミックコンデンサの場合のTC、ならびに、主成分が TiO_2 であるが、拡散剤を用いない場合と Bi_2O_3 以外の拡散剤を用いた場合の半導体セラミックコンデンサの誘電特性についても測定した。なお、 ϵ (25℃), $\tan \delta$ (25℃) は1 kHz, 10 MHz の値で、TC ($-50^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$, 20℃基準) は1 kHz, 1 V の値で、 $I R$ は25 V 60秒値である。

【0026】その結果を図1ならびに表1に示す。図1は、各種原料系の半導体セラミックコンデンサの容量温度変化率を示す図である。この図に示す結果から明らかなように、本発明に係る TiO_2 系半導体コンデンサのTCは、 $\pm 5\%$ 以下を示し、他の BaTiO_3 系や SrTiO_3 系に比べて優れることが判った。

【0027】一方、表1は、拡散剤の種類と誘電特性の関係について示す表である。この表に示す結果から明らかなように、本発明に係る Bi_2O_3 ならびに Bi_2O_3 を含む

炭酸塩の場合は、いずれも拡散剤を用いない場合と Bi_2O_3 以外の拡散剤である BaCO_3 を用いた場合に比べて、大きいIR値を示した。また、本発明の半導体コンデンサ

は、高周波領域でも $\tan \delta$ が小さいことが判った。

【0028】

【表1】

拡散剤の種類	誘電率 ϵ		誘電損失 $\tan \delta$ (%)		絶縁抵抗 IR (Ω)	容量温度変化率 TC (%)	備考
	1kHz	10MHz	1kHz	10MHz			
なし	6000	5000	0.95	5.1	7×10^7	+2, -4	比較例
Bi_2O_3	4500	4100	0.90	3.9	3×10^{10}	+2, -3.5	適合例
Bi_2O_3 + BaCO_3	3700	3500	0.80	3.5	5×10^{10}	+2, -3	適合例
BaCO_3	4200	3800	1.20	6.2	8×10^8	+2, -3	比較例

【0029】

【発明の効果】かくして、本発明によれば、 $-50^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の温度範囲でのTCが $\pm 10\%$ 以下を示す温度特性に優れた半導体セラミックスを容易に得ることができる。しかも、 TiO_2 を主成分として用いているので、高周波特性に優れ、高周波領域でも $\tan \delta$ の小さい半導体セラミックスを得ることができる。また、Biを含む酸化物の絶

縁層を前記半導体セラミックスの表面ならびに粒界に形成させることにより、IRのより優れた半導体セラミックスとすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】各種半導体セラミックコンデンサの容量温度変化率を示す図である。

【図1】

